

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-532354

(P2002-532354A)

(43) 公表日 平成14年10月2日 (2002.10.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特許出願 (参考)
B 6 5 D 1/09	B R L	B 3 2 B 1/02	Z A B 3 E 0 3 3
	B S F	27/34	3 E 0 6 7
B 3 2 B 1/02	Z A B	27/36	4 F 1 0 0
27/34		B 6 5 D 81/24	D
27/36		1/00	B R L B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-589407 (P2000-589407)
 (86) (22) 出願日 平成11年11月16日 (1999.11.16)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年6月21日 (2001.6.21)
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 2 7 1 1 7
 (87) 国際公開番号 W O 0 0 / 3 7 3 2 1
 (87) 国際公開日 平成12年6月29日 (2000.6.29)
 (31) 優先権主張番号 0 9 / 2 1 9 , 1 7 8
 (32) 優先日 平成10年12月22日 (1998.12.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

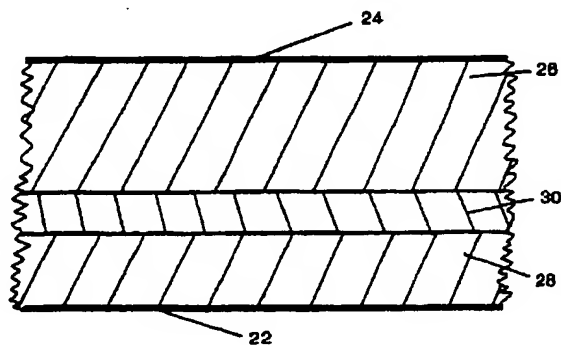
(71) 出願人 ビービー・コーポレーション・ノース・ア
 メリカ・インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国イリノイ州60601, シカゴ,
 イースト・ランドルフ・ドライブ 200,
 エムシー 2207エイ
 (72) 発明者 ロッター, ジョージ・イー
 アメリカ合衆国イリノイ州60540, ネイバ
 ービル, カリエン・アベニュー 1412
 (72) 発明者 カヒル, ボール・ジェイ
 アメリカ合衆国イリノイ州60187, ホー
 トン, レッド・メイプル・レーン 628
 ウェスト 25
 (74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された能動酸素捕集剤パッケージング

(57) 【要約】

場合によっては、さらにSiO₂及び/又はBAAコーティ
 ングを含む改良された能動酸素捕集剤パッケージ物品を開示
 する。さらに、改良された能動酸素捕集剤共重縮合物及び
 パッケージ物品でのこれらの使用も、開示する。特に、
 (1) 酸化減速剤又は制御剤 (抗酸化剤) を共重縮合物捕
 集剤と共に使用すること及び(2) 実質的に酸素のない状
 態での共重縮合物の後重合処理を開示する。これらの改
 良点は、能動酸素捕集剤及び能動酸素捕集剤共重縮合物に
 対する改良されたパッケージ特性によって、酸素消費を
 増加させることにある。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多層壁構成を有するボトルであって、ボトルキャビティを画定する内側暴露層と、外側暴露層と、を備え、上記暴露層の少なくとも一方を適当な手段によって選択的に取り除くことができ、こうして、ボトルの残りの部分をリサイクルにより適するようになされるボトル。

【請求項2】 請求項1記載のボトルであって、暴露層の少なくとも一方が、更に、暴露層の取り除きの間に、取り除かれる添加剤を含むボトル。

【請求項3】 請求項2記載のボトルであって、添加剤は、着色剤であるボトル。

【請求項4】 請求項1に記載のボトルであって、ボトル壁の少なくとも1層が、能動酸素捕集組成物を含むボトル。

【請求項5】 請求項1記載のボトルであって、ボトル壁の少なくとも1層が、熱可塑性重縮合物を含むボトル。

【請求項6】 酸素感应性高分子材料を実質的に酸素のない状態で後重合処理することによって、酸素感应性高分子材料の特性を改良する方法。

【請求項7】 請求項6に記載の方法であって、後重合処理は、酸素感应性ポリマーを総時間として少なくとも1時間、1 mmHg以下の真空状態に置くことを含むことを特徴とする方法。

【請求項8】 請求項6に記載の方法であって、後重合処理は、酸素感应性ポリマーを総時間として少なくとも1時間、少なくとも60℃の温度に加熱することを含むことを特徴とする方法。

【請求項9】 請求項6に記載の方法であって、酸素感应性高分子材料は、主成分である重縮合物セグメントと、少量の酸素捕集部分 (oxygen scavenging moiety) セグメントと、を含む能動酸素捕集変性重縮合物であることを特徴とする方法。

【請求項10】 主成分である重縮合物セグメントと、少量の酸素捕集部分 (moiety) セグメントを含む能動酸素捕集変性重縮合物であって、変性重縮合物は、実質的に酸素のない状態で後重合処理されることを特徴とする能動酸素捕集変性重縮合物。

【請求項11】 請求項10に記載の変性重縮合物であって、重縮合物グメン¹¹トは、ポリエステル及びポリアミドからなる群より選択されることを特徴とする変性重縮合物。

【請求項12】 請求項10に記載の変性重縮合物であって、後重合処理は、酸素感应性重縮合物を、総時間として少なくとも1時間、1 mmHg以下の真空状態に置くことを特徴とする変性重縮合物。

【請求項13】 請求項10に記載の変性重縮合物であって、後重合処理は、酸素感应性重縮合物を、少なくとも60℃に加熱して、総時間として少なくとも1時間、少なくとも60℃に保持することを特徴とする変性重縮合物。

【請求項14】 請求項10に記載の変性重縮合物を含むパッケージ物品。

【請求項15】 請求項14に記載のパッケージ物品であって、70℃以下の温度での炭酸飲料のその場での (in-situ) 低温殺菌後、垂直度を含む原寸法の3%以内に回復することを特徴とする物品。

【請求項16】 改良された酸素捕集組成物であって、

(A) 主成分としての重縮合物セグメントと、少量の酸素捕集部分 (oxygen scavenging moiety) セグメントとを含む変性重縮合物と、

(B) 変性重縮合物の重量に対して、10~500ppmの遷移金属触媒と、

(C) 変性重縮合物の重量に対して、50~200ppmの光活性化物質 (photoactive material) と、

(D) 場合によって、変性重縮合物の重量に対して、10~5000ppmのPMDAと、

(E) 場合によって、変性重縮合物の重量に対して、5~500ppmのナトリウムと、

(F) 変性重縮合物の重量に対して、10~2000ppmの酸化減速剤と、を含むことを特徴とする組成物。

【請求項17】 請求項16に記載の組成物であって、重縮合物セグメントは、ポリエステル及びポリアミドからなる群より選択されることを特徴とする組成物。

【請求項18】 請求項17に記載の組成物であって、ポリエステルはPETを含むことを特徴とする組成物。

【請求項19】 請求項16に記載の組成物であって、酸素捕集部分セグメントは、非水素添加 (unhydrogenated) ポリブタジエンオリゴマーセグメントを含むことを特徴とする組成物。

【請求項20】 請求項16に記載の組成物であって、酸素捕集部分セグメントは、酸素捕集共重縮合物を約0.5~12重量%含むことを特徴とする組成物。

【請求項21】 請求項16に記載の組成物であって、遷移金属触媒は、炭酸コバルト由来のコバルトを含むことを特徴とする組成物。

【請求項22】 請求項16に記載の組成物であって、光活性化物質は、ベンゾフェノンを含むことを特徴とする組成物。

【請求項23】 請求項16に記載の組成物であって、酸化減速剤は、BHTを含むことを特徴とする組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は、一般に、能動酸素捕集容量 (active oxygen scavenging capacity) を有するコポリマー組成物及びこれらの組成物の酸素感応性物質の改良されたパッケージングへの使用に関する。パッケージ物品に加工されてもよい改良された配合物を開示する。さらに、改良されたパッケージ物品構成及び実施形態も開示する。

【0002】

【発明の背景】

本願は、概して、能動酸素捕集コポリマー及びパッケージ物品への使用に関する。本願に開示されているほとんどの実施形態は、パッケージ物品の壁又はフィルムを含む幾つかの層の少なくとも一つとして薄層状組成物での能動酸素捕集コポリマーの使用を含む。

【0003】

本願の能動酸素捕集コポリマーは、典型的には、主成分としての重縮合物セグメントと、より少量の酸素捕集部分 (oxygen scavenging moiety) (OSM)セグメントと、を含む共重縮合物である。コポリマー、特に共重縮合物をパッケージ材料及び瓶詰め材料として使用することは一般的な慣習である。例えば、ソーダポップ (soda pop) を瓶詰めするために用いられる一般的なポリエチレンテレフタレート (PET) ボトルでさえも、ポリマー中にいくらかのイソフタル性結合 (isophthalic linkage) を含むことが多いので、コポリマーと呼ぶことができる。かようなあいまいさを避けるために、「酸素捕集コポリマー」又は「変性コポリマー」なる語彙を、本発明の重要な成分であり且つOSMセグメントを有するこれらのポリマーを示すものとして用いる。本発明の酸素捕集変性コポリマーは、ボトル及びパッケージ物品への溶融加工に適する熱可塑性物質として調製される。しかし、これらの物質に対する用途は、熱可塑性物質が熱硬化性樹脂に連続的に状態変化してもよい場合も含まれ得る。

【0004】

変性パッケージ及び瓶詰め重縮合物（すなわち、酸素捕集能を加えるようには変性されていない）の後重合処理は、一般に、かような物質の顕著なパッケージ特性を改良するであろうことが知られている。後重合処理は、加熱及び／又は冷却処理、化学処理／反応、放射、エージング又はこれらの組合せを含むものであってもよい。すべてではないが、改良点としては、不揮発性化（devolatilization）、乾燥、結晶化の増加、さらなる重合化（特に固体状態重合）、固有粘度（IV）の増加、分子量の増加、改良された臭気及び／又は味、改良された受動バリア特性、及び改良された清浄度などを挙げることができる。かような改良点を得るために、後重合処理技術の未変性重縮合物への適用は、当該分野で比較的周知である。未変性重縮合物に用いられる技術と同様の態様での能動酸素捕集コポリマーへのこれらの後重合処理技術の適用は、酸素捕集容量の損失及び酸素捕集コポリマーの脱色又は清浄度の損失などに見られる問題ゆえに、これまで満足できないものとされてきた。必要とされているのは、未変性重縮合物に対して所望の改良を与えるが酸素捕集コポリマーの後重合処理に従来見られていた問題を回避する酸素捕集コポリマーの後重合処理方法である。本願は、これらの必要性及び改良された能動酸素捕集コポリマー及びこれらコポリマーから作られたパッケージ物品を導く必要性を解決するものである。

【0005】

【発明の概要及び従来技術の検討】

本願をより完全に理解するために、パッケージされた酸素感応性物質を酸素（一般的には空気からの酸素）からシールドするためのバリアの2つの広範なタイプがあることを認めなければならない。一つは、受動酸素バリアとして知られ、かような構成による優れた耐酸素透過性ゆえに有用であることが見いだされている。ガラス及び金属は、本質的に完全な受動酸素バリアである。縮合ポリマー特にポリエチレンテレフタレート（PET）などのポリエステル類は、パッケージ産業において広範囲に受け入れられており、適度に良好な受動酸素バリアである。他の縮合ポリマーは、ポリエステル類の受動バリア特性よりも優れた又は劣る受動バリア特性を示すかもしれない。例えば、ポリヘキサメチレンアジパミド及びポリフタルアミドなどのポリアミド類は、同様の構成に配置された場合にポリエ

ステル類よりも一般に良好な受動酸素バリアである。

【0006】

酸素バリアの他のタイプは、能動酸素バリアとして知られている。能動酸素バリアは、例えば、酸素がパッケージを透過しようとする際に、酸素を妨げて捕集する（酸素と化学反応することによって）ことができる物質である。能動酸素捕集剤の主要な顕著な特徴は、空気からの酸素がパッケージキャビティに到達しようとする際に、空気からの酸素を防ぐ能力だけでなく、パッケージ中又は充填中に偶然に導入されたであろうパッケージキャビティ内からの望ましくない酸素（ヘッドスペース酸素と呼ばれることが多い）を排除する手段を提供することにある。能動酸素捕集剤だけが、パッケージキャビティから望ましくない酸素を取り除くことができる。したがって、能動酸素捕集は、パッケージに組み込まれている物質が酸素と反応して酸素を消費する際の変態を含む。能動酸素捕集能が最終的に消費され、又は少なくとも減少するように、物質は、漸進的に消費される。しかし、この能動酸素捕集部分の最終的な消費は、典型的には1年以内であるパッケージされた製品の必要な無酸素貯蔵寿命後にのみ良好に生じるように調節することができる。

【0007】

本願の能動酸素捕集コポリマーは、典型的には、主成分としての重縮合物セグメント及びより少量の酸素捕集部分 (moiety) セグメントを含む共重縮合物である。上述の「主成分として」とは、コポリマーの50wt%以上が重縮合物セグメントからなることを意味する。本願において用いられる「含む」の語彙は、「規定された特徴、完全体 (integers)、工程又は成分が規定されたように存在することを条件とするが、他の工程、成分又はこれらの群の1以上の存在又は追加を排除しない」ものとして定義される。「含む」は、他の工程、成分又はこれらの群の1以上の存在又は追加を排除する「からなる」とは異なる。酸素コポリマーの重縮合物セグメントは、典型的には、ポリエステル（本質的にPETを含む）又はポリアミドであるが、ポリスルホン類、ポリエーテル類、ポリケトン類その他の重縮合物もまた、本願の酸素捕集コポリマーに対する重縮合物セグメントの源として予想される。酸素捕集コポリマーのOSMセグメントは、典型的には、PCT/US9

8/05239に規定されているようなポリオレフィンオリゴマー類、ポリプロピレン・オキサイドオリゴマー類、又はメチル側鎖芳香族化合物である。コポリマー中に用いられるOSMセグメントのwt%は、通常、約0.5~12wt%の範囲にあり、好ましくは約2~約8wt%の範囲にある。コポリマーは、任意の手段で製造されるが、典型的には、重縮合、エステル交換、アミド交換及び同様の交換反応に加わることができる末端官能基をOSM上に置くことによって製造されてもよい。これらの機能化されたOSMの必要量は、次いで、バッチ又は連続重縮合中の「擬似モノマー」として用いられるか、又はあらかじめ調製しておいた重縮合物と反応して、エステル交換反応によりポリマー中に組み込まれ、こうして能動酸素捕集コポリマーを生成する。

【0008】

所定の用途、例えば、電子部品などの非食品品をパッケージするためには、酸素捕集コポリマーをフィルムの単層として配置して、パッケージ物品を形成するようにしてもよい。酸素捕集コポリマーは、多層パッケージ物品の少なくとも1層を構成することが非常に多い。多くの実施形態において、他の層の少なくとも1層は、ポリエステル又はポリアミドなどのパッケージ用重縮合物を含む。パッケージ用重縮合物層は、層に顕著なパッケージ特性を追加し得るモノマーの混合物を含むものでもよい。例えば、1層のパッケージ用ポリエステル層において、エチレン及びテレフタレート以外に存在する幾つかの結合を有するPETが見られることが通常である。典型的には、PET層は、例えば、幾らかのイソフタレート及び/又は幾らかのナフタレート結合を含むであろう。さらに、これらの結合は、酸素捕集コポリマーがコポリエステルである場合に、共重縮合物のポリエステルブロック内に存在してもよい。

【0009】

酸素捕集コポリマーは、パッケージ特性を改良し及び/又は能動酸素捕集能を増強する物質と一緒に用いられ及び/又は該物質をさらに含むことが多い。理想的には、酸素捕集コポリマーにとって、下記の特徴が望ましいと考えられる。

(1) コポリマーが約0~60℃の大気温度にて固体として存在するように、約60℃を越えるガラス転移点が好ましい。

(2) ボトル及び／又はフィルムに加工しやすいように、少なくとも約0.5の固有粘度 (IV) が好ましい。

(3) 清浄なパッケージ用途に対して、良好な清浄度が好ましい。

(4) 最少使用量のコポリマーで、パッケージされた製品の適当な貯蔵寿命を保証するために、大気温度にて、コポリマー単位グラムあたり少なくとも0.4ccの市販品として許容されるO₂捕集能が好ましい。

(5) 使用済みパッケージ物品をより容易にリサイクルし、重縮合物セグメントが誘導される未変性重縮合物と同じ特性を変性ポリマーが有するように、低いOSMセグメント比率 (2～8 wt%) が好ましい。

(6) O₂を締め出すばかりでなく炭酸飲料のパッケージ内にCO₂を保持する良好な受動バリア特性が好ましい。

これらの増強物質として、ピロメリト酸二無水物 (PMDA)、遷移金属触媒 (好ましくはコバルト)、ベンゾフェノンなどの光活性化剤、ブチルヒドロキシトルエン (BHT) などの酸化減速剤又は制御剤その他を挙げることができる。出願人は、さらに、カルボン酸コバルト由来のコバルトが最も効果的であると決定した。コバルトオクトアート又はコバルトステレート由来のコバルトが好ましく、コバルトオクトアート由来のコバルトが特に好ましい。増強物質を独立に又は種々の組み合わせで配置してもよい。増強物質添加剤は、コポリマーの形成中に、コポリマー組成物の一部を構成してもよく、又は変性ポリマー又はパッケージ物品のいずれかに後から添加されてもよく、あるいはある増強物質が各方法によって添加されてもよい。

【0010】

酸素捕集変性ポリマーは、典型的には、多層壁／フィルムパッケージ物品内の層として使用される。特に好ましい実施形態は、重縮合物の層と結合しているコポリマーの使用を含み、ここからコポリマー中の重縮合物セグメントが誘導される。

【0011】

パッケージ及び瓶詰め重縮合物の後重合処理は、一般に、かような材料の顕著なパッケージ特性を改良するであろうことが知られている。後重合処理は、加熱

処理及び／又は冷却処理、化学処理／反応、放射、エージング、又はこれらの組合せを含むものでもよい。改良点を非制限的に挙げれば、不揮発性化、乾燥、結晶度の増加、改良された（より高い）溶融強度、さらなる重合化（特に固体状態重合）、固有粘度（IV）の増加、分子量の増加、改良された臭気及び／又は味特性、改良された受動バリア特性、改良された清浄度などを含む。かような改良点を得るための未変性重縮合物への後重合処理技術の適用は、当該分野で周知である。従来は、未変性重縮合物に用いられる技術と同様の態様でのこれらの後重合処理の能動酸素捕集コポリマーへの適用は、酸素捕集容量の損失及び酸素捕集コポリマーの変色又は清浄度の損失などに見られる問題ゆえに、満足するものではないとされてきた。

【0012】

後重合処理によるPETに対する有利なパッケージ特性の開発を開示する先行特許は、Dijkstraらの米国特許第3,553,157である。Dijkstra特許は、PETの熱処理及び化学処理の双方を開示する。Dijkstra特許に開示されている中でも例示的な化学処理剤は、PMDAである。この出願の好ましい実施形態において、出願人らは、PMDAを含む酸素捕集コポリマー配合物を開示し、この配合物はコポリマーの形成中に添加されるか又は予め配合されている濃縮混合物中にすでに存在していて鎖延長剤として作用することを開示する。この発明の酸素捕集変性ポリマーの形成中に使用するPMDAからのPMDA残さが残留するけれども、当業者であれば、合成中のPMDAのコポリマーへの形成がPMDAに対する後重合処理とは異なることを認めるであろう。これは、特に、PMDAが本質的に反応して完成するので、PMDAが好ましい場合である。それにもかかわらず、Dijkstra特許には、酸素捕集コポリエステルの後重合処理に関するいかなる説明も開示されていない。

【0013】

別の特許、Leslieらの米国特許第4,145,466は、PETの溶融強度を主として改良するために、PETの後重合処理中にPMDA及びPMDA誘導体の使用を開示する。この特許にも、酸素捕集コポリエステルの後重合処理に関するいかなる説明も開示されていない。他の2つの特許、Guido Ghilsolfiの米国特許第5,243,020及び5,338,808は、PET及びPET様ポリエステルの後重合改良を開示するが、能動酸素捕集

コポリエステルの後重合改良方法を開示しない。

【0014】

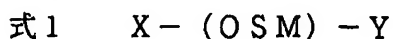
本出願の能動酸素捕集共重縮合物は、主成分としての重縮合物セグメントと、より少量のOSMセグメントとを含む。ボトル、カップ、フィルム、トレイなどのパッケージ材料の壁に置かれる場合に、パッケージされた内容物の酸素攻撃は、排除されるか若しくは少なくとも製品に要求される貯蔵寿命に対する許容レベルを保持する。酸素吸着容量及びかような酸素捕集速度は、酸素捕集共重縮合物のキー性能特性である。共重縮合物は、1998年3月26日にWO98/12127として公開されたPCT/US97/16711に開示されているような種々の溶融処理方法によって、容器壁に置くことができる。酸素捕集共重縮合物は、典型的には、容器に加工される前に、後重合処理に供され、かような処理を促進し、製品の性能を改良する。本発明の酸素捕集変性ポリマーは、さらに、容器／パッケージに加工された後でも後重合処理に供される。これらの操作は、なかでも、乾燥、不揮発性化、結晶化及び固体状態重合を含む。一般に、これらは、非酸素捕集ホモポリマー及びコポリマーに典型的に適用されるものと同じである。しかし、酸素捕集コポリマーに対するかような後重合処理の適用は、これまで、かようなコポリマーの酸素捕集容量を大幅に減少させるものであった。本発明の一つの重要な特徴は、コポリマーの酸素捕集容量が大幅に減少しないようにする、これらの操作における臨界変化の同定及び実行にある。本発明の重要なコンセプトは、酸素が全くない状態でかような操作を実施し、かような操作の後でコポリマーの酸素暴露を制限する方法の開示及び熟達 (perfection) にある。

【0015】

[発明の詳細な説明]

本発明の能動酸素捕集変性ポリマーは、典型的には、主成分としての重縮合物セグメントと、少量の酸素捕集部分 (moiety) (OSM)セグメントとを含む共重縮合物である。好ましい重縮合物セグメントは、ポリエステル類及びポリアミド類からの誘導されるものである。特に好ましくは、例えばUSA 21 CFR § 177.1590 (1997年4月改正) に包括されるものから選択されるパッケージ用ポリエステルセグメントである。酸素捕集コポリマーのOSMセグメントは、最初に、重縮合重

合に入ることができる基で少なくとも一つだけ官能的に末端処理され、及び／又は予め形成されている重縮合物と反応してエステル交換し得る。官能末端基を有するOSMは、式1で示される。



式1には、一つの可能性として、二つの官能基が示されているが、OSMは、単一の官能基末端であってもよく、二つの官能基よりも大きな程度まで官能性化されていてもよい。当業者は、市販の官能基末端OSM種がかような官能性を加える必要性を排除することを認めるであろう。式1において、OSMは、有機酸素捕集部分 (moiety)、すなわち、酸素と反応し得、酸素を消費／除去し得る化学物質を示す。好ましいOSMは、分子量100~10000のポリオレフィンオリゴマー、ポリプロピレンオキサイドオリゴマー、又はPCT/US98/05239出願に規定されているようなメチル側鎖芳香族化合物を含む。出願人は、変性ポリマー中にセグメントとして組み込まれた場合に、ポリブタジエンモノマー自身が適当なOSMとして作用することを知見した。しかし、MW100~10000の非水素添加ポリブタジエンオリゴマーが特に好ましい。式1において、X及びYは、典型的には同一であり、重縮合及び／又はエステル交換に入ることができる任意の種でよい。X又はYで示される種として非制限的な例を挙げると、CH₃、COOH、及びNH₂及び重縮合反応及び／又はエステル交換反応に入ることができるこれらの置換誘導体を含む。

【0016】

変性ポリマーは、未変性重縮合物を形成するために通常用いられる同様に反応する末端モノマーを式1種の所望のモル量で置換することによって、公知のバッチ又は連続重縮合方法によって調製されてもよい。当業者は、重縮合反応又はエステル交換反応が進行する限り、OSMの末端基が置換モノマーの官能基と同一である必要はないことを認めるであろう。例えば、PETの製造において、テレフタル酸は、エチレングリコールと重合することが多い。かような例において、重縮合反応における式1のジヒドロキシ末端種の所望のモル当量の置換（すなわち、エチレングリコールの当量の置換）は、より少量のエチレンセグメントの消費で、コポリマー中のいくらかのOSMセグメントを有する変性ポリエステルを生じさせる。出願人の好ましい酸素捕集重縮合物の調製方法は、酸素捕集ボトル及び／

又はパッケージ物品の製造の全工程における後半のステージにおいてより大きな自由度を可能とするので、反応性押出し（エステル交換）による。エステル交換による本発明のコポリマーの調製は、1996年3月26日にWO98/12244として公開されたPCT出願に詳細に開示されている。

【0017】

出願人は、エステル交換プロセス中の少量の鎖延長剤又は架橋剤の介入が、分子量を増加させ、固有粘度を増加させ、エステル交換により形成された酸素捕集コポリマーのガラス転移点の対応する上昇を引き起こすことを開示した。変性ポリマーはガラス転移点よりも低温では固体として存在し、フィルムにすることができ、大気温度（すなわち約0～60℃）で形状を保持する他のパッケージ物品に加工できるので、より高いガラス転移点が重要である。本発明の変性ポリマーは、ガラス転移点よりも高い温度及びガラス転移点よりも低い温度で、酸素を捕集できる。出願人の好ましい鎖延長剤は、ピロメリン二無水化物（PMDA）である。なぜなら、PMDAは、容易に入手可能であり、迅速且つ実質的に反応が完了し、United States Food and Drug Administrationによりリストアップされていて、認可されたモノマーだからである。PMDAが用いられる場合には、PMDAは、コポリマーの重量に関して約10～5000ppmの範囲で展開する。一実施形態において、ポリエステル及びPMDAの予め混合された濃縮物（プレミックス濃縮物）は、エステル交換によるコポリマーの形成に対する反応性押出しへの供給物の一部として用いられる。これらのプレミックス濃縮物は、典型的には、主にポリエステル（PET又は変性PET、例えばいくらかのナフタレート又はイソフタレートモノマーを有する）及び約0.2～約15wt%（濃縮物の総重量を基準として）のPMDAからなる。濃縮物中のポリエステルは、全部又は一部がリサイクルポリエステルであってもよく、さらにナトリウムを含むものでもよい。好ましい実施形態は、炭酸ナトリウムの形態でのナトリウムの存在を含む。ナトリウムは、プレミックス濃縮物の一部であっても、又は酸素捕集変性重縮合物の形成中に添加されてもよい。どのように添加されるかにかかわらず、変性重縮合物の重量に対して、約5～500ppmの範囲でナトリウムが存在すべきである。変性重縮合物が、少なくとも幾らかのリサイクルポリエステル（PETなど）を含む供給物から生成される場合には、水酸

化ナトリウム水溶液でリサイクルポリエステルを浄化することが慣例であるから、いくつかのナトリウムがすでにリサイクルポリエステル中に存在することに注意すべきである。リサイクルポリエステルを使用する場合には、任意のナトリウム残さを考慮する必要があるであろう。

【0018】

米国特許第5,340,846に開示されているように、プレミックス濃縮物の使用により、相当な利便性と利益が得られるであろう。一つの利益は、PMDAが反応性押出プロセス中に展開する（ナトリウムと共に又はナトリウムなしに）場合に、PMDAがほぼ完全に、すなわち、このようにして形成される酸素捕集共重縮合物中の未反応PMDAの残りが約100ppm未満となるように、反応することである。

【0019】

本発明の酸素捕集コポリマーは、一例においてパッケージ、特に非食品用物品のパッケージ用のパッケージを構成してもよい。しかし、本発明の酸素捕集コポリマーは、典型的には、ボトル、パッケージ物品、又はフィルムに加工され、ここで、多層ボトル壁、パッケージ物品又はフィルム構造の少なくとも1層として配設される。変性ポリマーは、通常は、他の熱可塑性物質、特にUSA 21 CFR § 177.1010-177.2910（1997年4月改正）に挙げられているようなものから選択される熱可塑性物質と結合した多層構造物の少なくとも1層として、配置される。出願人の好ましい多層構造ボトルは、少なくとも2種の熱可塑性樹脂を取り扱うことができる最近のボトル製造設備で、製造されてもよい。出願人のボトル及びボトル未完成製品もまた、永久変形及び歪みを最小化する態様、例えば、1990年6月26日に発行されたKirishnakumarらの米国特許第4,936,473に開示されているような態様で製造されてもよい。低温滅菌またはホット充填から生じる永久変形に耐えるボトルは、ホット充填又は滅菌の熱を取り除いた後、貯蔵温度まで冷却した後に、元寸法に回復（3%以内）するボトルとして規定される。特に重要なことは、低温滅菌又はホット充填の後のボトルの垂直度の維持（又は回復）である。垂直度は、平坦で水平な表面にボトルを立てたときの錘重（垂直位置）の測定に関する。

【0020】

パッケージ壁、ボトル壁又はフィルム構造の特に好ましいタイプは、図1に示すような3層実施形態を含む。ボトル及びパッケージ壁の外側24は、未変性パッケージ用重縮合物のより厚い層26によって形成されていて、パッケージキャビティ及びパッケージされた物質に接触しないので、全体的に又は部分的にリサイクルされた物質から構成してもよい。パッケージキャビティを画定するボトル又はパッケージ壁の内側22は、未変性パッケージ用重縮合物のより薄層28により形成される。一般に、より薄層28は、未処理重縮合物である。中間層30は、本発明の酸素捕集共重縮合物、すなわちOSMセグメントを有する共重縮合物からなる。中間層は、未処理、リサイクル又はこれらの混合物であってもよい未変性重縮合物で希薄化されていてもよい。酸素捕集変性ポリマー上の重縮合物セグメントは、リサイクルされた重縮合物から全体的又は部分的に誘導されたものでもよい。中間層は、典型的には、さらに、添加された遷移金属触媒、光活性化物質、BHTなどの抗酸化剤、及びその他の普通に用いられる添加剤などを含む。

【0021】

別の層及び／又は追加の層が存在していてもよい。例えば、図1のボトル壁構造を有するボトルは、さらに、内側（パッケージキャビティ）又は外側が被覆されていて、ボトルの特性が增強されていてもよい。例えば、PPG Industriesは、ポリエステル（PETなど）用内部ライニングを形成する耐水スプレー（water borne spray）として塗布される水系エポキシ－アミン－アクリレート（EAA）エマルジョンシリーズ及びBAIROCCADE（登録商標）として販売されている他のプラスチックコンテナを製造する。かような層の適用は、ポリエステルボトルの酸素に対する受動バリア特性のみでなく、炭酸飲料ボトル中での二酸化炭素の保持に対する受動バリア特性をも改良する。かような層を、酸素捕集変性ポリマーを有するボトルの内側又は外側（最も好ましくは外側）へ適用することで、改良された受動酸素バリア特性及び能動酸素バリア特性の双方並びに改良された二酸化炭素バリア特性を有するボトルを製造できる。かようなコーティングのさらなる利点は、所定の適用に対して、より少量の能動酸素捕集物質が必要となるということである。なぜなら、外側をコーティングした場合に、改良された能動酸素バリア特性は、能動酸素捕集層によって排除されなければならない酸素量を減少させるよ

うに作用するからである。

【0022】

さらに、酸素及び二酸化炭素の双方に対する受動ガスバリア特性を改良する目的で、ポリエステルボトルを SiO_2 層で被覆、通常はボトルの外側を被覆することは、通常行われている。上述の場合のように、酸素捕集コポリマーの単層を有するボトルの外側に SiO_2 層を適用することで、改良された受動酸素バリア特性及び能動酸素バリア特性並びに改良された二酸化炭素バリア特性を有するボトルを製造できる。さらに、 SiO_2 コーティングは、所定の用途に対してより少量の能動酸素捕集物質を要求する。なぜなら、改良された受動酸素バリア特性が、能動酸素捕集層によって排除されなければならない酸素の量を減少させるからである。EAAコーティング又は SiO_2 コーティングのいずれかに対しても、未充填ボトルの貯蔵寿命が延びる。なぜならボトルの被覆層からの酸素の攻撃を減少させるからである。ある実施形態において、EAA及び／又は SiO_2 のコーティングは、ボトルの内側及び外側の双方に適用されてもよい。内側コーティング及び外側コーティングは、同一でも又はそれぞれのタイプからなるものでもよい。しかし、EAA及び／又は SiO_2 のコーティングは、かような被覆ボトルのリサイクル品質を低下させる。

【0023】

ビール容器の紫外線防止を改良するように、パッケージ用物質に添加された黄褐色又は緑色の着色剤を有するボトルに、ビールを詰めることはむしろ伝統的である。着色剤の存在もまた、ポリエステル（又はガラスであっても）ボトルの一般的なリサイクル目的にとって不利である。なぜなら、着色されたりサイクルポリエステル（又は他の物質）は、典型的には、同じ色のボトル又はより価値の少ないストリーム（streams）にリサイクルされるだけだからである。

【0024】

特に好ましい実施形態において、出願人は、ビールボトル着色剤を暴露層（通常は外側被覆）だけに置いた。能動酸素捕集層を有するビールボトルの外側被覆は、EAAコーティング、 SiO_2 コーティング、あるいは着色剤又は同様の他の添加剤用のビヒクルとしての目的以外には作用しない同様の他の被覆であってもよい。

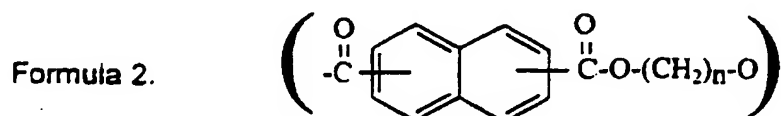
。能動酸素捕集層は、本発明のコポリマー又はポリエステルとポリキシレンジアミンアジバミドとの混合物などの他の酸素捕集系を含むものでもよい。リサイクルプロセスの第一段階として、外側層にのみ着色剤（及び／又は他の添加剤）を有するプラスチックビールボトルを着色剤含有層を選択的に取り除くプロセスに供する。このプロセスで望ましくない暴露層を選択的に取り除く間に、暴露された望ましくない層を、化学的（例えば溶剤）、物理的（例えば剥離）、放射（例えば層を解重合又は溶融する）、加熱（例えば層を溶融又は分解する）などの適宜の手段を用いて、取り除いてもよく、ボトルの残りの部分を一般的なりサイクルにとってより扱いやすい材料として残す。

【0025】

低温殺菌を必要とする食品及び飲料に対しては、かような低温殺菌をボトル充填の後に（その場で）行うことがボトル産業においては一般的である。その場で低温殺菌は、ビールなどの炭酸飲料又はオレンジジュースなどの非炭酸飲料を含むボトルを含む。出願人の発明の好ましい実施形態は、図1に示すような3層構造である。特に好ましいのは、図1の実施形態であり、ここで、内側層及び外側層がポリエステルであり、酸素捕集変性ポリマーの中間層が、主成分としてポリエステルセグメントを及び少量の酸素捕集OSMセグメントを含む。出願人は、用いられるポリエステルが式2

【0026】

【化1】



【0027】

に示すようないくらかのナフタレートセグメントを含む場合に、3層ポリエステルボトルが低温殺菌プロセスの熱により良好に耐えることを確認した。

式2において、nは2，3，又は4の整数である。一般に、ナフタレートセグメントは、1又は複数のポリエステル層の0.01~100wt%の範囲で配置される。100%

ナフタレートセグメントの場合には、一般に、用いられるポリエステルは、ポリエチレンナフタレートである。100%未満の使用量の場合には、典型的には、ポリエステル中の非ナフタレートセグメントは、PET及び／又はポリエチレンイソフタレートからなる。一方又は双方の未変性ポリエステル層は、ナフタレートセグメントを含むものでもよい。さらに、中間層の酸素捕集変性ポリマーは、幾らかのナフタレートセグメントをさらに含むものでもよい。本出願人の好ましい3層構造を含むその場での低温殺菌に適する耐熱性ボトルは、例えば、1998年9月8日に発行されたColletteらの米国特許第5,804,016に開示されているように製造されてもよい。

【0028】

特に好ましい実施形態において、出願人は、約96wt%のPET（又は幾らかのナフタレート、イソフタレートなどを含む変性PET）と約4 wt%の非水素添加ポリブタジエンジオールオリゴマーとを含む遷移金属触媒エステル交換によって、酸素捕集変性ポリマーを製造する。ポリブタジエンジオールオリゴマーの分子量は、100~10000の範囲内にあり、遷移金属触媒は、反応押出し器中の物質の重量に対して50~500ppmの範囲にある。10~5000ppm（押出し器中の物質の重量に対して）のPMDをは、場合によって、反応押出し器に添加してもよい。コポリマーがまだ熔融状態にあるときに、追加の（コポリマーの重量に対して）10~500ppm（好ましくは約100ppm）の遷移金属（好ましくはコバルト）触媒を添加して、（コポリマーの重量に対して）10~300ppm（好ましくは約100ppm）のベンゾフェノンのコポリマーに添加する。この特に好ましい実施形態、約96wt%のPETセグメント、約4 wt%のポリブタジエンセグメント、10~500ppmの遷移金属触媒、100~300ppmのベンゾフェノン、及び場合によっては10~5000ppmのPMDAを含む酸素捕集コポリマー配合を以後、簡便のために、本明細書において「S9604」と称す。

【0029】

S9604の薄いフィルムは、空気中での酸素捕集容量を試験する場合に、相対湿度100%の大気温度において、28日間で（試験条件）、酸素約9 ccを吸収することができる。多くの実施形態において、S9604を、3層パッケージフィルム又はボトル壁（図1参照）中の中間層として配置する。図1を参照すれば、中間酸素

捕集層30は、典型的には、ボトル又はフィルムの約10wt%を構成し、容器24の外側からさらに中心をずらして配置されることが多く、より多くの空気からの酸素の受動バリアを提供し、容器22の内側に近く配置されると、パッケージから消費／除去するために捕集層に達しなければならないパッケージキャビティ内のヘッドスペース酸素に対するより少ないバリアを提供する。典型的には、外側層26を内側層28の厚さの1.0~20倍の範囲の厚さとする。3層構造の中間層としてのS9604の酸素捕集容量は、多層構造がピースに切断されて、S9604フィルムに対して行った（試験条件）ように空気中で試験された場合に、S9604フィルムに対して上述したものとほぼ同じである。しかし、栓付ボトルの3層構造の中間層など、その場で試験した場合に、S9604の酸素捕集容量は減少するかもしれない（使用時試験）。典型的には、3層構造S9604の「使用時」容量は、「試験」容量の約30~40%である。

【0030】

理論によって縛り付けるつもりはないが、S9604の有効な酸素捕集挙動における相違は、試験条件に比較して、使用条件では利用できる酸素の量が少ないことに関連すると思われる。被験物として（包摂された又は独立しているS9604フィルム）、酸素は、いずれかの側からもS9604材料に浸透可能である。しかし、使用時の状態は、一方向性浸透（すべてのヘッドスペース酸素が捕集される場合のみ、容器の外側から）を必然的に引き起こし、ゆえに、総壁厚浸透速度及びPETにおける酸素の低い溶解性などのファクターによるなどして、局部的に抑制された酸素利用性を制限する。また、理論によって縛るつもりではないが、S9604の酸素捕集機構は、酸素が不足している環境において、他の非生産的な反応（酸素捕集反応の代わりに）に関与して終わるであろうフリーラジカルを生成するヒドロペルオキシドラジカルの形成を含むと考えられる。かような提案されたS9604の酸素捕集機構は、過剰のフリーラジカルが、酸素を捕集するために入手不可能な (unavailable) ポリブタエジンセグメントの一部を作るように作用する他の反応に関与するので、酸素が不足している環境中にある場合の有効性が減少することの説明となる。出願人は、酸素が不足している環境における非生産的な反応に関与する過剰のフリーラジカルのS9604の明らかな傾向が、（さらに理論づ

けると)フリーラジカル生成が酸素入手可能性と符合するように過剰のフリーラジカルを関連づけて安定化させる酸化減速剤又は制御剤の添加によって改善されることを開示した。さらに、安定化フリーラジカルは、酸化減速剤又は制御剤がない場合に見られるようなポリブタジエンセグメントを消費するよりは、むしろ、続いて組み合わされて、酸素捕集部分を再生することが理論づけられた。反応機構にもかかわらず、出願人は、S9604組成配合物に酸化減速剤又は制御剤を添加することによって、使用時(酸素減少)試験により計測されたようにS9604の酸素捕集容量を増加することができる。好ましい酸化減速剤又は制御剤は、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)であり、酸素捕集変性ポリマーの重量に対して約10~2000ppmの範囲で添加される。

【0031】

S9604配合物(PMDAあり又はなしで、酸化減速剤又は制御剤あり又はなし)は、上述の(1)~(5)のような望ましい特性などの結果を満足に生じさせる中間体を表す。受動ガスバリア特性(上記(6))は、上述したように、EAA又はSiO₂を含むS9604の層を有するパッケージ物品(ボトルのような)をコーティングすることによって改良される。改良された受動バリア特性は望ましい。なぜなら、これらは、酸素をパッケージキャビティに侵入しないように補助し、さらに、ビールその他の炭酸飲料のパッケージキャビティ内にCO₂を保持するべく補助するからである。追加の層はパッケージ物品の受動バリア特性を改良するが、後重合処理及びプロセスもまた用いられて、S9604自身の受動バリア特性及び他の顕著な特性を改良する。より一般的には、ほとんどの酸素捕集ポリマーの特性は、酸素捕集コポリマーの処理に対して本発明に開示されているように、実質的に酸素のない状態で行われる場合に、後重合処理によって改良され得る。

【0032】

開示されたS9604の後重合処理は、さらに、固有粘度(IV)を改良し(上昇させ)、ガラス転移温度を上昇させ、乾燥し、揮発性成分を取り除き、結晶度を上昇させ、S9604コポリマーをさらに重合させる(通常は固体状態重合によって)。後処理は、酸素捕集性能をほとんど減少させないばかりでなく、酸素捕集コポリマーの清浄度をも減少させない様な態様で行われなければならない。後処理を

行い完了する好ましい方法は、慎重な真空乾燥及び場合によっては加熱によってなされる。熱可塑性ペレット酸素捕集コポリマーは、少なくとも1 mmHgの真空度を得ることができる真空オープン内に置かれる。当業者には、1 mmHgよりも低い値がより良好な（より完全な）真空を与えることが明らかであろう。真空下、室温で、少なくとも15分後に、真空下、1～3時間をかけてオープンを緩やかに160℃まで加熱し、真空下、少なくとも2時間この温度に維持して、生成物を結晶化させる。加熱を止めて、オープンを60℃まで冷却する。温度が60℃に達したら、窒素ガスの導入によって真空を破る。生成物を迅速に取り除き、フォイルバッグに詰めて、ヒートシールする。これらの作業の間、生成物及びホイルバッグを窒素ブランケット中に維持する。一般的に、後重合処理の利点を認めるためには、少なくとも60℃の温度に、少なくとも1時間、少なくとも1 mmHgの真空下には、熱可塑性物質を保持することが最小限必要である。1時間という期間は、少なくとも1時間の単一処理を含むものでもよいし、又は合計で少なくとも1時間に幾つかの処理を含むものでもよい。

【0033】

さらなる固体状態重合操作のためには、160℃以上の温度、より典型的には200℃付近の温度が用いられる。約0.01dl/g/hrの固有粘土（IV）での適用は、真空下200℃で得られる。乾燥又は不揮発性化のためには、真空下160℃よりも低い温度が典型的には用いられる。臨界点は、これらの操作中及び操作後の両者において、昇温された温度における酸素の存在を実質的に回避する。この用途に対して、実質的に酸素のない状態は、真空操作に対して1 mmHgの真空下で存在する酸素の量として、又は窒素ブランケット下で行われる操作に対して99%純粋窒素（又は他の不活性ガス）中に存在する酸素の量として、規定される。出願人は、さらに、酸素捕集変性ポリマーの重量に対して10～2000ppmの量の酸素減少剤又は制御剤を添加することによって、少ない酸素捕集容量の損失を伴って、後重合処理が行われてもよいことを知見した。好ましい酸素減少剤（抗酸化剤）はBHTである。

【0034】

【実施例1-2】

実施例1及び2は、S9604が、コポリマー組成物の酸素捕集容量の実質的な減少なしに、成功裡に後重合処理されることを示す。実施例1及び2で用いた酸素捕集コポリマーは、以下に説明する態様で反応性押出し（エステル交換）により、調製されたものである。ZSK-30エクストルーダは、99.9%純粋窒素ブランケット下で、重量損失PETペレットフィーダーを具備するものである。水酸基末端ポリブタジエンを粘性流体容器中に維持して、ここから水酸基末端ポリブタジエンを確動変位ポンプを介して、エクストルーダライン上のポートまで個別に搬送した。260～270℃の範囲の押出し温度を維持しながら、約4分の滞留時間を与える約8ポンド（3.63kg）／hrの供給速度で、PET（Shell Tray Tuf 1006（登録商標））を押出した。水酸基末端ポリブタジエン（Elf Atochem RLM20, MW（分子量）1230）を、エクストルーダ混合ゾーン内の4 wt%レベルに達するように、エクストルーダに揚水した。エステル交換触媒としてコバルトオクトエート（Hulls Nuodex（登録商標）D.M.R コバルト6%）の形態でのコバルトを用いて、エクストルーダ内の物質の重量に対して100ppmコバルトを供給するように、エクストルーダ混合ゾーンに添加した。混合ゾーンに続いて、ダイ開口の前に、真空ゾーンを割り当てるために、溶融シール設計を用いた。押出し物を無煙乾燥（dry and non-smoking）して、金属ベルト上での冷却後に容易にペレット化した。エクストルーダ内での形成中又はその後には、追加のコバルトオクトエート、PMDA、ナトリウム及びベンゾフェノンのコポリマーに添加しなかった。コポリマーはを押出し、切断し／ペレット化し、次いでフォイルバッグにシールした。すべてを窒素ブランケット内で行った。

【0035】

実施例1（比較例）に対して、上述のように調製されたポリマーペレットを約0.01～0.02cm厚さのフィルムにした。フィルムをピースに切断して、既知量のフィルムを、相対湿度0%の空気で充填した500cc容器に置くことによって酸素吸上げ試験を行い、次いで、シールを外して、60℃に維持した。サンプルを有する空気シールされた容器での酸素の量は、500cc容器のゴム製隔膜を通して所定期間にわたり、少量のサンプル（1～3 ml）を抜き出すことにより、所定期間にわたり、Mocon HS750分析器ユニットで計測した。コポリマーフィルムサンプルに

よる単位重量当たりの酸素捕集量は、密閉されている空気サンプルの酸素内容物の残量及び500cc容器内の既知のコポリマー存在量から容易に算出できる。結果を図2に図式的に示す。

【0036】

実施例2に対して、上述のように調製されたコポリマーのペレットを、密閉されたフォイルバッグから取り出して、99.9%純度の窒素ブランケット下の真空オーブン中に置いた。ペレットを室温下、0.5mmHgの真空度に1時間さらし、次いで、真空下で表1に示すような温度で2～3時間の間、緩やかに加熱した。加熱を止めて、オーブンを60℃に到達するまで冷却した。温度が60℃に達したときに、窒素ガスを導入して真空を破った。処理済みのコポリマーを迅速にバッグから取り除き、熱シールされているバッグ中にパックした。これらの操作中、生成物及びフォイルバッグを窒素ブランケット中に維持した。各サンプルの固有粘度（IV）を測定して、実施例1の結果と比較した。固有粘度の測定は、ASTM D2857に基づいて、ポリエステル類及びポリアミド類の固有粘度の技術によって行った。用いた溶剤は、フェノール／1,1,2,2-テトラクロロエタンの60/40混合物であった。

【0037】

【表1】

実施例 No.	処理 時間 / 温度	IV 固有粘度
1	なし	0.57
2-A	40 hrs/150 °C	0.55
2-B	28 hrs/130 °C	0.56
2-C	24 hrs/200 °C	0.68
2-D	24 hrs/240 °C	0.71

【0038】

固有粘度をさらなる／追加の重合（固体状態重合）の指標として測定し、150℃を越える熱処理のために慎重に増加させた。実施例2-Cの熱処理によって生成

した物質の幾らかを加熱して、約0.01~0.02cm厚さのフィルムにした。このフィルムをピースに切断して、上記実施例1の態様で酸素摂取に対する試験を行った。実施例2-Cに対する結果は、実施例1（比較例）からの結果と共に、図2に図式的に示した。図2から、酸素捕集容量が実施例1の未処理対照コポリマーに対するものと実質的に同じである態様で、実施例2-Cの後重合処理が行われたことが明らかである。

【0039】

本発明の好ましい実施形態を説明したが、本発明は、これらの実施形態に限定されず、特許請求の範囲に規定されている本発明の範囲を逸脱しない限り、変更が可能であることを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、好ましい酸素捕集ボトル壁及びフィルム構造の横断面図である。

【図2】

図2は、酸素捕集コポリマーの後重合処理がこれらの酸素捕集容量を実質的に減少させないことを示すチャートである。

【図1】

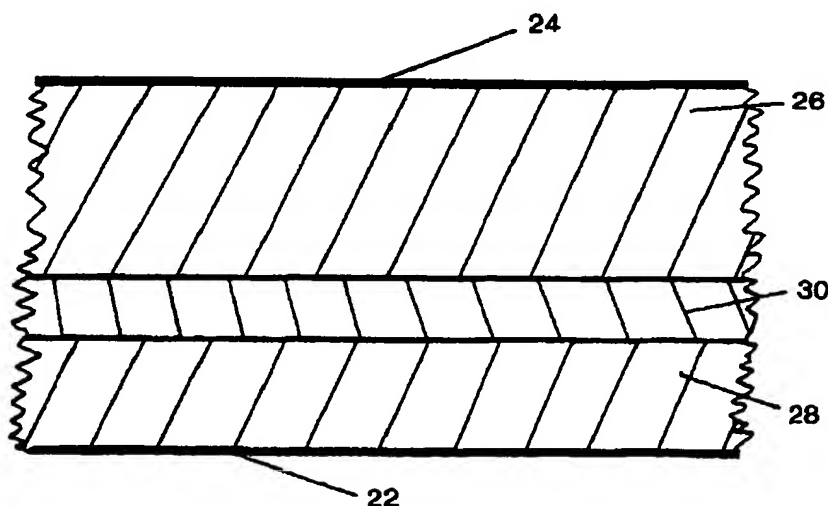
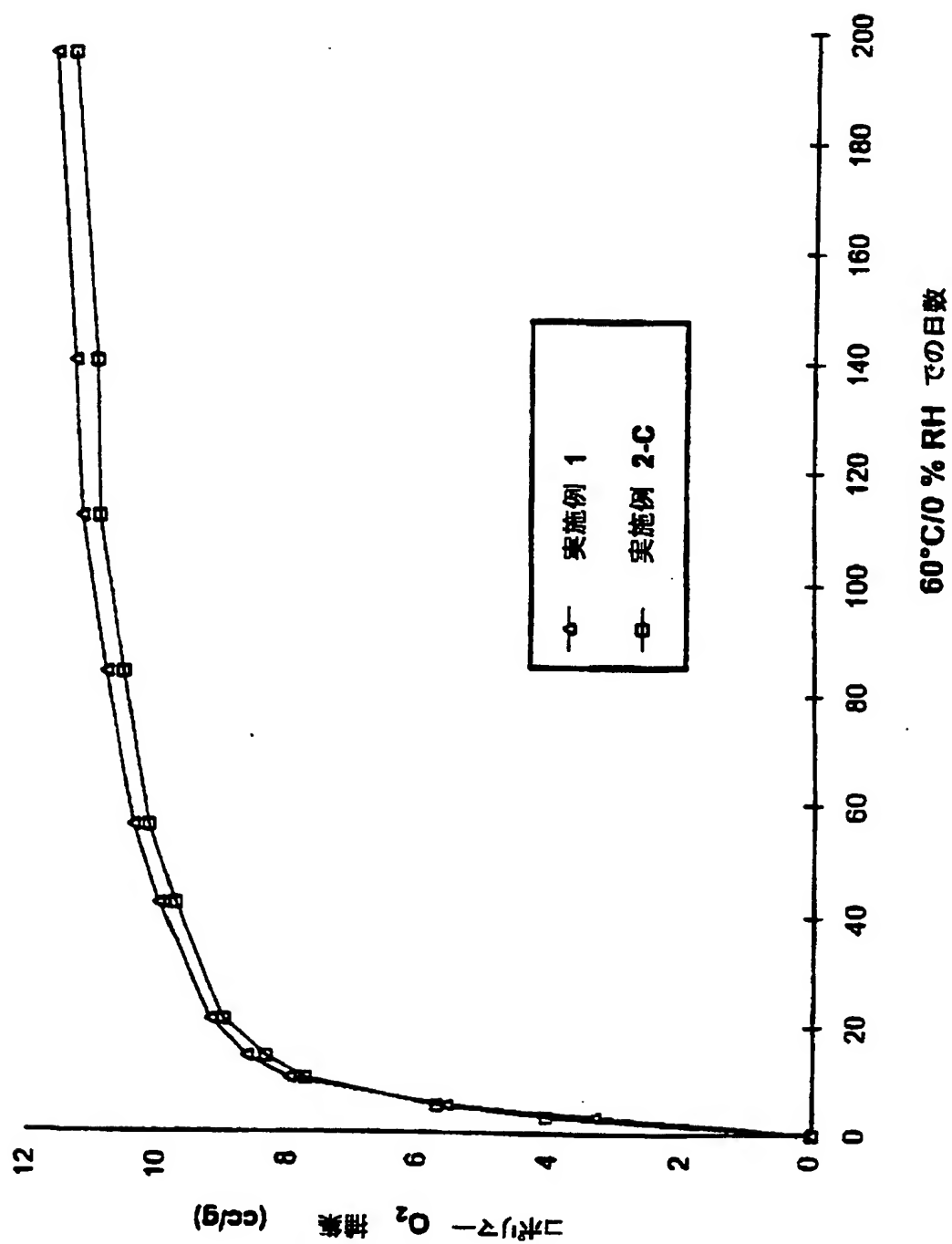


FIG. 1

【図2】



【手続補正書】特許協力条約第19条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年10月6日(2000.10.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素感应性高分子材料を実質的に酸素のない状態で後重合処理することによって、酸素感应性高分子材料の特性を改良する方法。

【請求項2】 請求項1に記載の方法であって、後重合処理は、酸素感应性ポリマーを総時間として少なくとも1時間、1 mmHg以下の真空状態に置くことを含むことを特徴とする方法。

【請求項3】 請求項1に記載の方法であって、後重合処理は、酸素感应性ポリマーを総時間として少なくとも1時間、少なくとも60℃の温度に加熱することを含むことを特徴とする方法。

【請求項4】 請求項1に記載の方法であって、酸素感应性高分子材料は、主成分である重縮合物セグメントと、少量の酸素捕集部分(oxygen scavenging moiety) セグメントと、を含む能動酸素捕集変性重縮合物であることを特徴とする方法。

【請求項5】 主成分である重縮合物セグメントと、少量の酸素捕集部分(moiety) セグメントを含む能動酸素捕集変性重縮合物であって、変性重縮合物は、実質的に酸素のない状態で後重合処理されることを特徴とする能動酸素捕集変性重縮合物。

【請求項6】 請求項5に記載の変性重縮合物であって、重縮合物セグメントは、ポリエステル及びポリアミドからなる群より選択されることを特徴とする変性重縮合物。

【請求項7】 請求項5に記載の変性重縮合物であって、後重合処理は、酸素感应性重縮合物を、総時間として少なくとも1時間、1 mmHg以下の真空状態に置

くことを特徴とする変性重縮合物。

【請求項8】 請求項5に記載の変性重縮合物であって、後重合処理は、酸素感応性重縮合物を、少なくとも60℃に加熱して、総時間として少なくとも1時間、少なくとも60℃に保持することを特徴とする変性重縮合物。

【請求項9】 請求項5に記載の変性重縮合物を含むパッケージ物品。

【請求項10】 請求項9に記載のパッケージ物品であって、70℃以下の温度での炭酸飲料のその場での (in-situ) 低温殺菌後、垂直度を含む原寸法の3%以内に回復することを特徴とする物品。

【請求項11】 改良された酸素捕集組成物であって、

(A) 主成分としての重縮合物セグメントと、少量の酸素捕集部分 (oxygen scavenging moiety) セグメントとを含む変性重縮合物と、

(B) 変性重縮合物の重量に対して、10~500ppmの遷移金属触媒と、

(C) 変性重縮合物の重量に対して、50~200ppmの光活性化物質 (photoactive material) と、

(D) 場合によって、変性重縮合物の重量に対して、10~5000ppmのPMDAと、

(E) 場合によって、変性重縮合物の重量に対して、5~500ppmのナトリウムと

(F) 変性重縮合物の重量に対して、10~2000ppmの酸化減速剤と、を含むことを特徴とする組成物。

【請求項12】 請求項11に記載の組成物であって、重縮合物セグメントは、ポリエステル及びポリアミドからなる群より選択されることを特徴とする組成物。

【請求項13】 請求項12に記載の組成物であって、ポリエステルはPETを含むことを特徴とする組成物。

【請求項14】 請求項11に記載の組成物であって、酸素捕集部分セグメントは、非水素添加 (unhydrogenated) ポリブタジエンオリゴマーセグメントを含むことを特徴とする組成物。

【請求項15】 請求項11に記載の組成物であって、酸素捕集部分セグメントは、酸素捕集共重縮合物を約0.5~12重量%含むことを特徴とする組成物。

【請求項16】 請求項11に記載の組成物であって、遷移金属触媒は、炭酸コバルト由来のコバルトを含むことを特徴とする組成物。

【請求項17】 請求項11に記載の組成物であって、光活性化物質は、ベンゾフェノンを含むことを特徴とする組成物。

【請求項18】 請求項11に記載の組成物であって、酸化減速剤は、BHTを含むことを特徴とする組成物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP 99/27117A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 865D1/02 C08G69/46 C08G63/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Mandatory documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 865D C08G

Documentation searched other than machine documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic database consulted during the international search (name of database and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 153 206 A (ETHYL CORPORATION) 8 May 1979 (1979-05-08)	1
Y	column 5, line 42-52 column 6, line 21-38; figures 1,6,7	2-5
Y	EP 0 565 810 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 20 October 1993 (1993-10-20)	2,3
Y	column 3, line 15-32; figure 1	
Y	WO 98 12127 A (AMOCO) 26 March 1998 (1998-03-26)	4,5
X	cited in the application page 3, line 8 -page 4, line 15 claims 20,23-27,31,32	6-15

	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2000

Date of mailing of the international search report

08. 09. 2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. Box 16 Patenthaus 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 6001,
Fax: (+31-70) 340-8016

Authorized officer

Decoquer, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP 99/27117

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 433 347 A (THE COCA-COLA COMPANY) 18 July 1995 (1995-07-18) column 1, line 65 -column 2, line 12; figure 1	1
X	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 9009 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1990-062388 XP002135180 & JP 02 014141 A (KURARAY), 18 January 1990 (1990-01-18) abstract -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. application No.
PCT/US 99/27117**Box I** Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 99/27117

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-5

Independent claim 1:

A multi-layered bottle wherein at least one of the exposed layers may be selectively removed by suitable means thus rendering the remainder of the bottle more amenable for recycle.

2. Claim: 6 to 23

Independent claims 6, 10 and 16:

Improvement of the properties of an oxygen sensitive polymeric material by subjecting said polymeric material to post polymerization treatment substantially in the absence of oxygen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Section on patent family members

International Application No

PCT, JS 99/27117

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4153206 A	08-05-1979	NONE	
EP 565810 A	20-10-1993	US 5524778 A	11-06-1996
		CA 2131809 C	14-10-1997
		DE 69210803 D	20-06-1996
		DE 69210803 T	19-12-1996
		ES 2089484 T	01-10-1996
		JP 7506792 T	27-07-1995
		TR 27032 A	10-10-1994
		WO 9317919 A	16-09-1993
WO 9812127 A	26-03-1998	US 6083585 A	04-07-2000
		AU 718541 B	13-04-2000
		AU 4356497 A	14-04-1998
		AU 720102 B	25-05-2000
		AU 4488597 A	14-04-1998
		CN 1231681 A	13-10-1999
		CN 1231642 A	13-10-1999
		CZ 9901006 A	17-11-1999
		DE 69701637 D	11-05-2000
		DE 69701814 D	31-05-2000
		EP 0927218 A	07-07-1999
		EP 0932561 A	04-08-1999
		NO 991347 A	25-05-1999
		NO 991373 A	21-05-1999
		WO 9812244 A	26-03-1998
		WO 9915432 A	01-04-1999
		WO 9915433 A	01-04-1999
US 5433347 A	18-07-1995	US 5344045 A	06-09-1994
		US 5242085 A	07-09-1993
		AU 674242 B	12-12-1996
		AU 6955694 A	20-12-1994
		BR 9406700 A	09-01-1996
		CA 2162458 A	08-12-1994
		EP 0699162 A	06-03-1996
		JP 9504253 T	28-04-1997
		WO 9427888 A	08-12-1994
		AT 149953 T	15-03-1997
		AU 646126 B	10-02-1994
		AU 9162591 A	22-07-1992
		BR 9107234 A	16-02-1994
		CA 2099616 A	18-06-1992
		DE 69125177 D	17-04-1997
		DE 69125177 T	18-09-1997
		EP 0562019 A	29-09-1993
		FI 932817 A	30-07-1993
		JP 6503789 T	28-04-1994
		MX 9102605 A	01-06-1992
		US 5242086 A	07-09-1993
		WO 9211187 A	09-07-1992
		US 5385269 A	31-01-1995
		US 5383576 A	24-01-1995
		US 5381927 A	17-01-1995
JP 2014141 A	18-01-1990	JP 2599766 B	16-04-1997

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 6 5 D 81/24		B 6 5 D 1/00	BSF
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), AE, AL, A M, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY , CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP , KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, N Z, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, S I , SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW		
(72)発明者	バーンズ, タミラ・ジェイ アメリカ合衆国イリノイ州60555, ウォーレンビル, ホーム・アベニュー 3エス 273		
(72)発明者	バウアー, チャールズ・ダブリュー アメリカ合衆国イリノイ州60510, バタヴィア, ネルソン・レイク・ロード 849 サウス 1		
(72)発明者	ジョンソン, デビッド・シー アメリカ合衆国イリノイ州60565, ネイバービル, ティンバー・トレイル・ドライブ 820		
(72)発明者	クルジック, マシュー・エイ アメリカ合衆国イリノイ州60555, ウォーレンビル, メルチャー・アベニュー 620 サウス 3		
(72)発明者	リンチ, ツエイ・ユン アメリカ合衆国イリノイ州60540, ネイバービル, ダートフォード・コート 1331		
(72)発明者	ニデレック, ウォルター・エム アメリカ合衆国イリノイ州60477, ティンリー・パーク, オルコット 16407		
Fターム(参考)	3E033 AA01 BA18 BA21 BB08 CA16 3E067 AA03 AB26 BA02A BB14A BB26A CA06 4F100 AK01A AK01B AK29A AK29B AK42A AK42B AK46A AK46B BA02 BA07 CA30A CA30B GB16 JB16A JB16B JB20A JB20B JD03A JD03B JD14A JD14B JL08A JL08B JL16A JL168		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.